

APPLICATION LIQUID FOR SILICA-BASED COATING FILM FORMATION, METHOD FOR MANUFACTURING SILICA-BASED COATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

Publication number: JP2002201415

Publication date: 2002-07-19

Inventor: ENOMOTO KAZUHIRO; ABE KOICHI

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- International: **B05D5/12; B05D7/24; C09D183/02; C09D183/04;
C09D201/00; B05D5/12; B05D7/24; C09D183/02;
C09D183/04; C09D201/00; (IPC1-7): C09D183/04;
B05D5/12; B05D7/24; C09D183/02; C09D201/00**

- European:

Application number: JP20000399807 20001228

Priority number(s): JP20000399807 20001228

Report a data error here

Abstract of JP2002201415

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an application liquid for forming a silica-based coating film for providing an insulating film excellent in mechanical properties and adhesiveness and low in specific inductive capacity, a high-yield method for easily manufacturing a silica-based coating film for providing an insulating film excellent in mechanical properties and adhesiveness and low in specific inductive capacity, and a semiconductor device low in specific inductive capacity and high in reliability.

SOLUTION: The application liquid for forming silica-based coating film contains (A) an organic substituent-containing hydrolyzed siloxane polymer (wherein 1-30% of all the organic substituents in the hydrolyzed siloxane polymer must be pyrolyzed in the silica-based coating film manufacturing process), (B) a pyrolytic/volatile organic polymer for pore formation, and (C) an organic solvent capable of dissolving both (A) and (B). The application liquid has a critical surface tension of 29×10^{-3} N/m or higher and a specific inductive capacity of 2.6 or less as measured at 10 kHz. The application liquid is applied onto a substrate, and allowed to dry at 50-450 deg.C and to set at 200-600 deg.C. The semiconductor device has a silica-based coating film formed by the silica-based coating film manufacturing method.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201415

(P2002-201415A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

C 0 9 D 183/04

B 0 5 D 5/12

7/24

C 0 9 D 183/02

201/00

3 0 2

F I

C 0 9 D 183/04

B 0 5 D 5/12

7/24

C 0 9 D 183/02

201/00

テ-マ-コ-ト*(参考)

4 D 0 7 5

D 4 J 0 3 8

3 0 2 Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-399807(P2000-399807)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 榎本 和宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 阿部 浩一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜の製造方法及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 機械特性、接着性、低比誘電率性に優れた絶縁膜を提供するためシリカ系被膜形成用塗布液、機械特性、接着性及び低比誘電率性に優れたを容易に歩留まりよく製造可能なシリカ系被膜の製造方法並びに低比誘電率性に優れた高信頼性の半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A) 有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合体 (シロキサン加水分解重合体に存在する全有機置換基のうち1~30%の有機置換基がシリカ系被膜を製造する際に熱分解すること必須とする)、

(B) ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合体及び (C) (A)、(B) を共に溶解する有機溶媒を含んでなる、臨界面張力が 2.9×10^{-3} N/m 以上で、10KHz で測定した比誘電率が 2.6 以下であるシリカ系被膜形成用塗布液、このシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、50~450℃ で乾燥した後、200~600℃ で加熱硬化させることを特徴とするシリカ系被膜の製造方法並びにこのシリカ系被膜の製造方法により得られたシリカ系被膜を有する半導体装置。

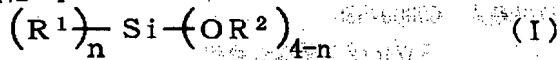
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合体（シロキサン加水分解重合体に存在する全有機置換基のうち1～3.0%の有機置換基がシリカ系被膜を製造する際に熱分解すること必須とする）、

(B) ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合体及び(C) (A)、(B)を共に溶解する有機溶媒を含んでなる、臨界面張力が 2.9×10^{-3} N/m以上で、10 KHzで測定した比誘電率が2.6以下であるシリカ系被膜形成用塗布液。

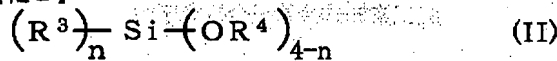
【請求項2】 (A) シロキサン加水分解物が、(A-1) 一般式 (I)

【化1】



(式中、 R^1 は、各々独立に炭素数2～6のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を示し、 R^2 は、各々独立に炭素数1～4のアルキル基を示し、 n は0～2の整数である)で表せられるアルコキシシラン化合物 1～40モル%と(A-2) 一般式 (II)

【化2】



(式中、 R^3 は、各々独立にメチル基を示し、 R^4 は、各々独立に炭素数1～4のアルキル基を示し、 n は0～2の整数である)で表せられるアルコキシシラン化合物 60～99モル%とを反応させて得られた化合物である請求項1記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項3】 (B) ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合体の熱分解温度が250～500℃の範囲である請求項1又は2記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項4】 請求項1～3記載のシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、50～450℃で乾燥した後、200～600℃で加熱硬化させることを特徴とするシリカ系被膜の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のシリカ系被膜の製造方法により得られたシリカ系被膜を有する半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜の製造方法及び半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化による配線の微細化とともに、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となっており、電子部品の絶縁材料は、耐熱性、機械特性等の他、低比誘電率と接着性が求められている。

【0003】一般に配線の信号の伝搬速度(v)と、配

線速度を高速化するためには使用する周波数領域を高くし、また、そのときの絶縁材料の比誘電率を低くする必要があるからである。

【0004】従来から、比誘電率4.2程度のCVD法による SiO_2 膜が層間絶縁材料として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な材料が求められている。現在実用化されている低誘電率材料としては、比誘電率3.5程度の $SiOF$ 膜(CVD法)があげられる。比誘電率2.5～3.0の絶縁材料としては、有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が、さらに比誘電率2.5以下の絶縁材料としては膜中に空隙を有するポーラス材が有力と考えられており、LSIの層間絶縁被膜に適用するための検討が盛んに行われている。

【0005】また、LSIの層間絶縁被膜に適用する低誘電率材料の要求される特性としては、耐熱性、高接着性の特性があげられる。微細化したLSIの多層配線工程においては、グローバル平坦化のため、CMP(Chemical Mechanical Polishing)が必須であり、接着性は特に重要な特性となる。比誘電率3.0以下の低誘電率材料として有力と考えられている有機SOG、有機ポリマー及びポーラス材等は、従来のCVDで形成した SiO_2 膜や、 $SiOF$ 膜よりも誘電率は低い、上層膜に対する接着性が低いために、CMP工程においてシリカ系被膜と上層膜の間で剥離することが問題となっており、低誘電率材料の接着性改善が強く望まれている。

【0006】

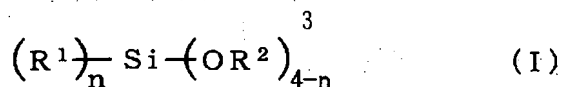
【発明が解決しようとする課題】請求項1～3記載の発明は、機械特性、接着性、低比誘電率性に優れた絶縁膜を提供するためシリカ系被膜形成用塗布液の組成を提供するものである。請求項4記載の発明は、機械特性、接着性及び低比誘電率性に優れたものを容易に歩留まりよく製造可能なシリカ系被膜の製造方法を提供するものである。請求項5記載の発明は、低比誘電率性に優れた高信頼性の半導体装置を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合体（シロキサン加水分解重合体に存在する全有機置換基のうち1～3.0%の有機置換基がシリカ系被膜を製造する際に熱分解すること必須とする）、(B) ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合体及び(C) (A)、(B)を共に溶解する有機溶媒を含んでなる、臨界面張力が 2.9×10^{-3} N/m以上で、10 KHzで測定した比誘電率が2.6以下であるシリカ系被膜形成用塗布液に関する。

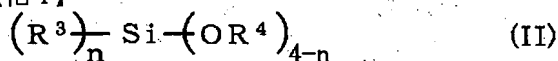
【0008】また、本発明は、(A) シロキサン加水分解物が、(A-1) 一般式 (I)

【化3】



(式中、 R^1 は、各々独立に炭素数 2～6 のアルキル基又は炭素数 6～10 のアリール基を示し、 R^2 は、各々独立に炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 n は 0～2 の整数である) で表せられるアルコキシシラン化合物 1～40 モル%と (A-2) 一般式 (II)

【化 4】



(式中、 R^3 は、各々独立にメチル基を示し、 R^4 は、各々独立に炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 n は 0～2 の整数である) で表せられるアルコキシシラン化合物 60～99 モル%とを反応させて得られた化合物である前記のシリカ系被膜形成用塗布液に関する。

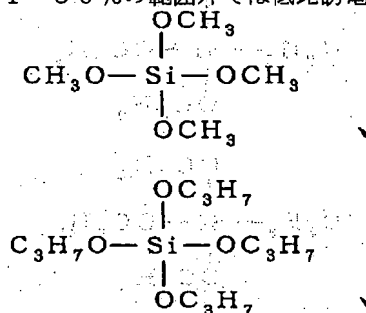
【0009】また、本発明は、(B) ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合物の熱分解温度が 250～500℃の範囲である前記のシリカ系被膜形成用塗布液に関する。

【0010】また、本発明は、前記のシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、50～450℃で乾燥した後、200～600℃で加熱硬化させることを特徴とするシリカ系被膜の製造方法に関する。

【0011】また、本発明は、前記のシリカ系被膜の製造方法により得られたシリカ系被膜を有する半導体装置に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明における (A) 有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合物は、シロキサン加水分解重合物に存在する全有機置換基のうち 1～30% の有機置換基がシリカ系被膜を製造する際に熱分解されるものであれば、特に制限はない。ここで、1～30% の範囲外では低比誘電*



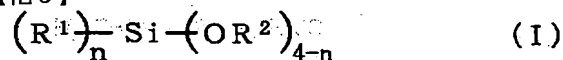
等のテトラアルコキシシラン、

* 率性、残膜率が劣り、場合により形成されるシリカ系被膜の表面の臨界表面張力が 29×10^{-3} N/m 未満となる。

【0013】また、(A) 有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合物は、(B) 成分との相溶性、(C) 成分への溶解性、機械特性、成形性等の点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の重量平均分子量が、500～20,000 であることが好ましく、1,000～10,000 であることがより好ましい。

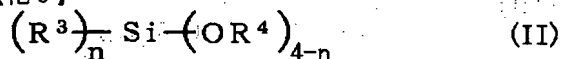
【0014】(A) 有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合物としては、例えば、(A-1) 一般式 (I)

【化 5】



(式中、 R^1 は、各々独立に炭素数 2～6 のアルキル基又は炭素数 6～10 のアリール基を示し、 R^2 は、各々独立に炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 n は 0～2 の整数である) で表せられるアルコキシシラン化合物 1～40 モル%と (A-2) 一般式 (II)

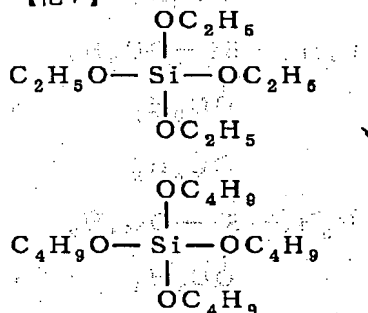
【化 6】



(式中、 R^3 は、各々独立にメチル基を示し、 R^4 は、各々独立に炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 n は 0～2 の整数である) で表せられるアルコキシシラン化合物 60～99 モル%とを反応させて得られた化合物が挙げられる。

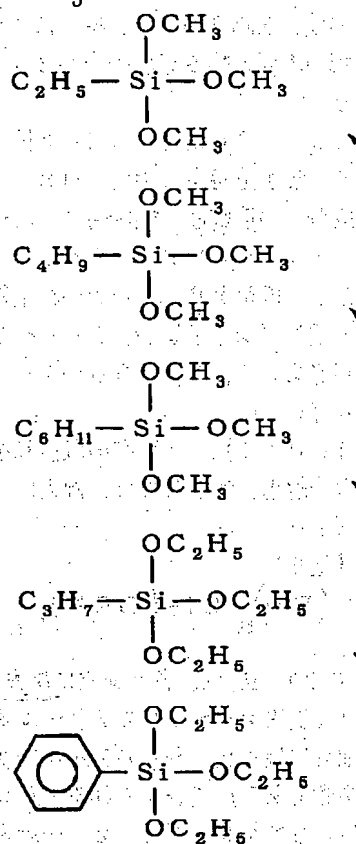
【0015】前記一般式 (I) で表せられるアルコキシシランは、具体的には

【化 7】

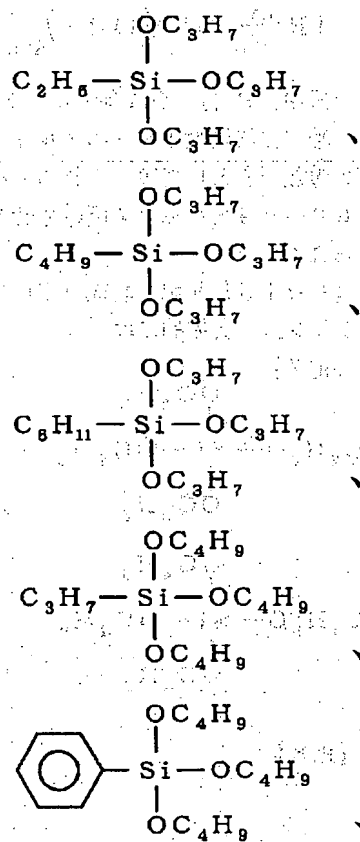


【化 8】

5

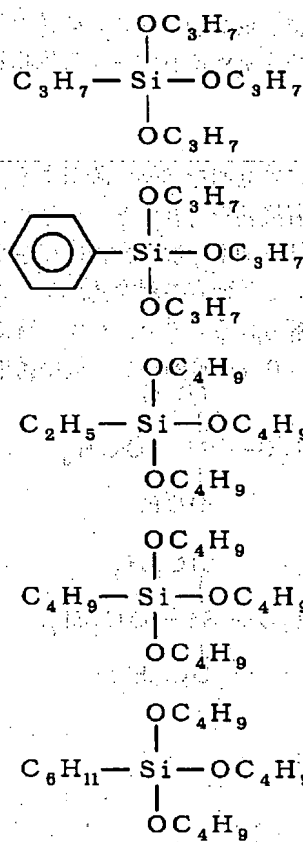
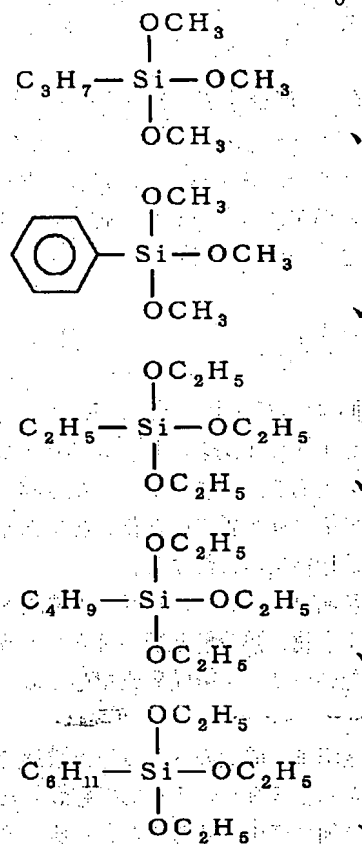


【化9】



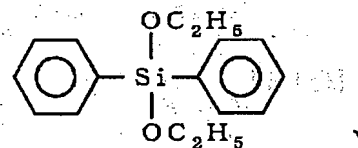
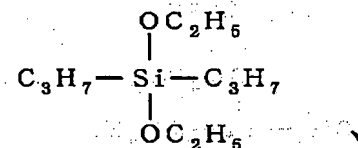
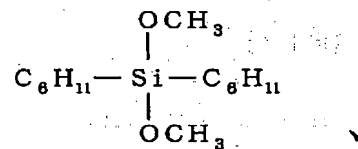
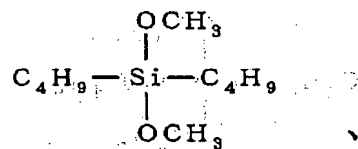
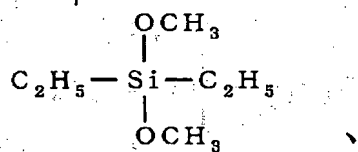
等のモノオルガノトリアルコキシシラン、

6

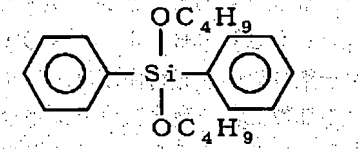
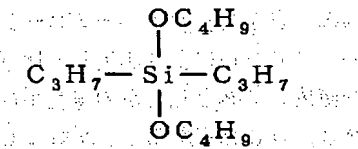
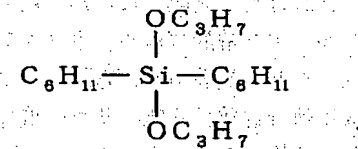
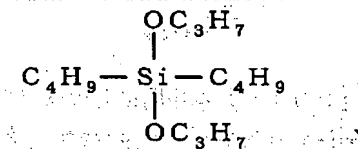
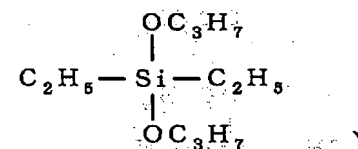


【化10】

7



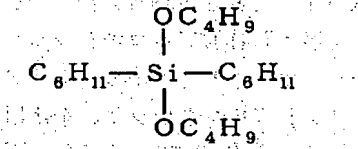
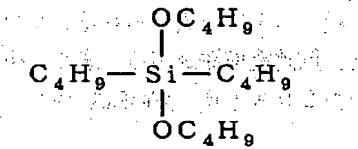
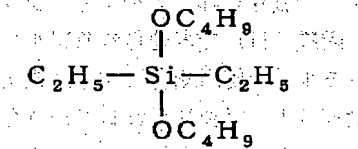
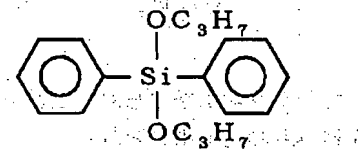
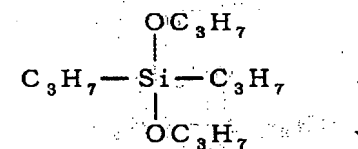
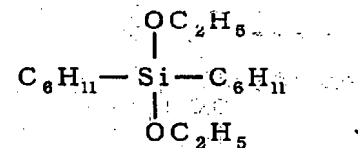
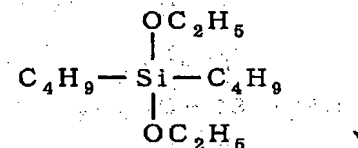
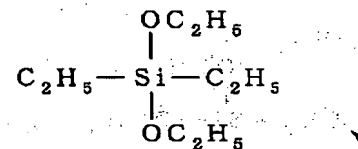
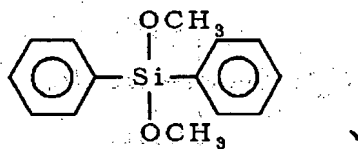
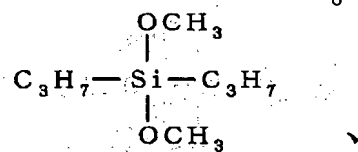
【化11】



等のジオルガノアルコキシシランが挙げられ、これらは1種又は2種以上が用いられる。

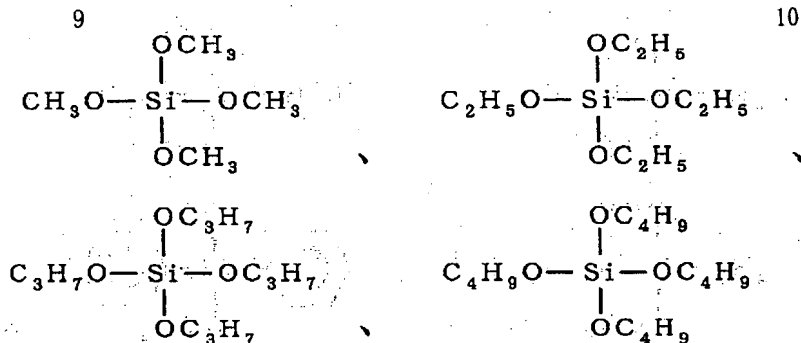
【0016】前記一般式 (II) で表せられるアルコキシ

8

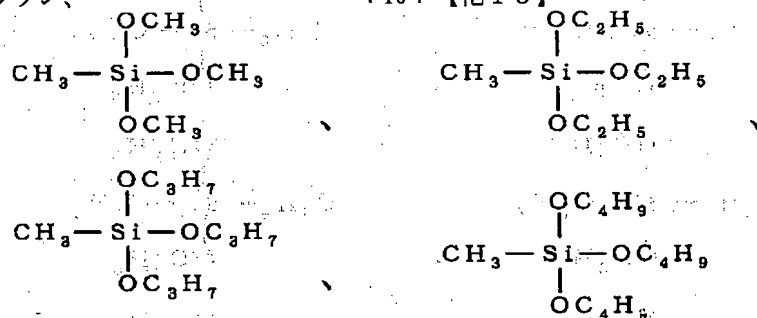


シランは、具体的には、

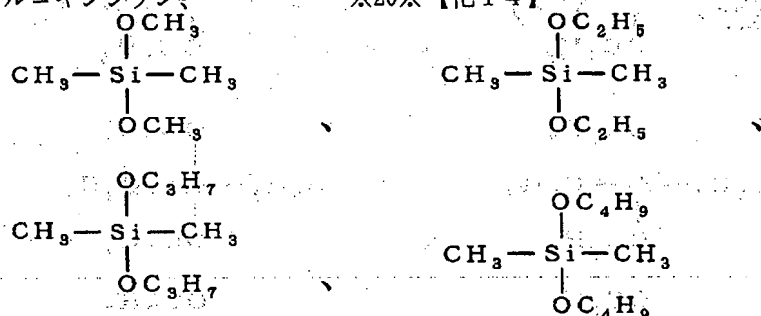
【化12】



等のテトラアルコキシシラン、



等のモノオルガノトリアルコキシシラン、



等のジオルガノジアルコキシシランが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0017】一般式(I)で表せられるアルコキシシランは1~40モル%、一般式(II)で表せられるアルコキシシランは60~99モル%の使用割合にする必要があるが、好ましくは一般式(I)で表せられるアルコキシシランが1~10モル%、さらに好ましくは3~7モル%であるのがよい。一般式(I)で表せられるアルコキシシランが多すぎると、低誘電率が劣る。また、少なすぎると臨界面張力が 2.9×10^{-3} N/m未満となる。

【0018】上記一般式(I)で表せられるアルコキシシラン又は一般式(II)で表せられるアルコキシシランとして、テトラアルコキシシラン、モノオルガノトリアルコキシシラン、ジオルガノジアルコキシシランを使用する場合、その配合比として、低誘電率性の点から、テトラアルコキシシランの配合比は50モル%以下にすることが好ましく、40モル%以下にすることがより好ましい。また、成膜性の点から、ジオルガノジアルコキシシランの配合比は、50モル%以下にすることが好まし

【0019】本発明における(B)ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合物は、熱分解揮発を有するものであれば特に制限はないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸等が挙げられる。また、(B)ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合物の分子量は(A)成分との相溶性、(C)成分への溶解性、機械特性、成形性等の点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の重量平均分子量が、500~200,000であることが好ましく、1,000~20,000であることがより好ましい。

【0020】(B)ポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合物の熱分解温度は、シリカ系被膜を製造するときの加熱工程で完全又はほぼ完全に揮発することが望ましいので、250~450℃であることが好ましく、300~400℃であることがより好ましい。

【0021】本発明における(C)(A)、(B)を共に溶解する有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール

ル等の酢酸エステル系、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、グリコールエーテル系溶媒等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0022】本発明のシリカ系被膜形成用塗布液における上記した必須成分(A)、(B)及び(C)の配合割合は、塗布性、膜厚、安定性等の点、また、得られるシリカ系被膜の機械特性、接着性、低比誘電率性等の点から(A)が1~40重量%、(B)が1~40重量%及び(C)が50~98重量%であることが好ましい。

【0023】本発明のシリカ系被膜形成用塗布液により得られるシリカ系被膜の臨界面張力は 2.9×10^{-3} N/m以上であり、1.0 KHzで測定した比誘電率は2.6以下である。臨界面張力とは、数種類の異なった表面張力を持つ液体を固体表面上に滴下し、液滴の接触角(θ)を測定し、液体の表面張力(横軸)と $\cos \theta$ 値(縦軸)をプロットしたのち、表面張力と $\cos \theta$ 値から直線の式を求め、この直線を $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0$)へ外挿したときの表面張力値を臨界面張力という。

【0024】臨界面張力は、固体表面のぬれ特性を示す尺度であり、固体表面が完全にぬれるときの特性値であると定義される。臨界面張力が大きい固体表面は多くの液体にぬれやすく、小さい固体表面では多くの液体にぬれにくいことをあらわすとされている(「接着ハンドブック」日本接着協会編、第2版、P20~P49)。

【0025】ここで、接触角は、市販の接触角測定機と呼ばれる装置で容易に測定することができる。また、臨界面張力は、液体の表面張力と $\cos \theta$ 値をプロットし、最小二乗法によって直線の傾きと切片を求めたのち、 $\cos \theta = 1$ となるよう下記の式から算出することができる。

【0026】

【数1】

$$X = (Y - b) / a \quad [\text{dyn/cm} = 10^{-3} \text{ N/m}]$$

$$Y : \cos \theta = 1$$

X : 表面張力値 [dyn/cm]

a : 直線の傾き

b : 直線の切片

【0027】また、数種類の異なった表面張力を持つ液体としては、水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピルアルコールなどの水素結合液体、n-ヘキサン、n-デカンなどの炭化水素液体等を使用することができる。

【0028】本発明におけるシリカ系被膜の臨界面張力は、CMP工程においてシリカ系被膜とその上に形成された膜との良好な接着性を発現するために、 2.9×10^{-3} N/m以上であることが好ましく、 3.1×10^{-3} N/m以上 6.0×10^{-3} N/m以下であることがより好ましく、3

に好ましい。臨界面張力の値が 2.9×10^{-3} N/m未満では接着効果が不充分となり、 6.0×10^{-3} N/mを超えると誘電率の上昇、脱離ガス成分の増加等、膜物性が低下する。

【0029】本発明における(A)有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合物を製造する際、加水分解縮合反応を促進する触媒として、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸等の有機酸及び塩酸、磷酸、硝酸、ホウ酸、硫酸等の無機酸を使用できる。この触媒は、原料となるアルコキシシラン化合物の量に応じて適当量で用いられるが、アルコキシシラン化合物1モルに対して0.001~1モルの範囲が好ましい。所定量より多い場合ゲル化を促進する事となり好ましくなく、また所定量より少ない場合、重合反応が進行しないため好ましくない。

【0030】また、本発明における(A)有機置換基を含有するシロキサン加水分解重合物を製造する際、加水分解縮合反応を促進する水の量も適宜決められる。あまり少ない場合や多すぎる場合には成膜性が悪くなったり、保存安定性の低下等の問題があるので、水の量は一般式(I)で表せられるアルコキシシラン化合物及び(II)で表せられるアルコキシシラン化合物の総計100モル%に対して50~800モル%の範囲とすることが好ましい。

【0031】本発明においてシリカ系被膜を形成する場合、成膜性、膜均一性の点からにスピンコート法が好ましい。スピンコート法を用いたシリカ系被膜の形成方法として、始めにシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に500~5000回転/分、好ましくは、1000~3000回転/分でスピン塗布する。スピン塗布における回転数が小さ過ぎる場合、膜均一性が悪化し、大きすぎる場合 μ 、成膜性が悪化するため好ましくない。また成膜される膜厚は、0.2~2 μ mになるのが好ましく、所定の膜厚になるように重ね塗りを行うことは問題ない。しかしながら膜厚が厚いと塗布被膜のクラックが発生するため好ましくなく、膜厚が薄いと誘電率特性を充分に得られなくなるため好ましくない。

【0032】次いで50~350℃、好ましくは150~250℃でホットプレートにて溶媒乾燥を行う。乾燥温度が低すぎる場合、溶媒の乾燥が充分に行われないため好ましくなく、乾燥温度が高すぎる場合、シロキサン骨格形成前にポーラス形成用熱分解揮発有機ポリマー重合物が熱分解揮発してしまうため、誘電率特性が得られず好ましくない。

【0033】さらに200~600℃で加熱硬化させてシリカ系被膜を製造する。硬化の際は電気炉や縦形炉などのバッチ処理可能な装置が好ましい。また、硬化中の酸素濃度は特に制限されない。場合によっては有機置換基の一部を分解させるといったことを達成させるために酸素を導入することが好ましい。

半導体装置、多層配線板等の電子部品における絶縁被膜として好適であり、半導体装置においては、表面保護膜、バッファコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0036】実施例1

メチルトリメトキシシラン 12.9.3 g (0.95モル) とフェニルトリメトキシシラン 9.92 g (0.05モル) をイソプロパノール 263 g に溶解し、この溶液にリン酸 2.02 g を水 51.5 g (2.86モル) に溶解した溶液を、攪はん下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間攪はんした後、ポリシロキサン溶液を得た。この溶液中にポリメチルメタクリレート 20重量%溶解した γ -ブチロラクトン溶液を200 g 溶解させシリカ系塗布液を作製した。

【0037】このようにして得られたシリカ系被膜形成用塗布液をスピナーを用いて2000回転/分でシリコンウェハー上に回転塗布し、次に石英炉の中に入れ、大気中30℃/分の昇温温度で室温から450℃まで昇温し、昇温後同温度で30分焼成したところ無色透明でクラックのないシリカ系被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ0.5 μ mであった。

【0038】この被膜上にアルミニウム被膜を1 μ mの厚さにスパッタ法で形成し、この試料の誘電率をLFインピーダンスメータにて周波数1 kHz~100 kHzで測定したところ、2.3であった。また、シリカ系被膜の臨界表面張力を測定したところ 31×10^{-3} N/mが得られた。

【0039】この被膜上にP-TEOS膜を0.1 μ m積層し、1mm角の基盤目上にキズを100個つけて、セロハンテープによる基盤目テストを行ったところ剥がれは見られなかった。この被膜のCMP工程における接着性は良好であった。

【0040】実施例2

メチルトリメトキシシラン 12.9.3 g (0.95モル) とエチルトリメトキシシラン 7.51 g (0.05モル) を酢酸エチル 263 g に溶解し、この溶液にリン酸 2.02 g を水 51.5 g (2.86モル) に溶解した溶液を、攪はん下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間攪はんした後、ポリシロキサン溶液を得た。この溶液中にポリメチルメタクリレート 20重量%溶解した γ -ブチロラクトン溶液を150 g 溶解させシリカ系塗布液を作製した。

【0041】このようにして得られたシリカ系被膜形成用塗布液をスピナーを用いて2000回転/分でシリコンウェハー上に回転塗布し、次に石英炉の中に入れ、窒素中30℃/分の昇温温度で室温から400℃まで昇温し、昇温後同温度で30分焼成したところ無色透明でク

を測定したところ0.5 μ mであった。

【0042】この被膜上にアルミニウム被膜を1 μ mの厚さにスパッタ法で形成し、この試料の誘電率をLFインピーダンスメータにて周波数1 kHz~100 kHzで測定したところ、2.5であった。また、シリカ系被膜の臨界表面張力を測定したところ 30×10^{-3} N/mが得られた。

【0043】この被膜上にP-TEOS膜を0.1 μ m積層し、1mm角の基盤目上にキズを100個つけて、セロハンテープによる基盤目テストを行ったところ剥がれは見られなかった。この被膜のCMP工程における接着性は良好であった。

【0044】実施例3

テトラメトキシシラン 45.7 g (0.30モル)、メチルトリメトキシシラン 81.7 g (0.60モル) とエチルトリメトキシシラン 15.02 g (0.10モル) をプロピレングリコールモノプロピルエーテル 263 g に溶解し、この溶液に酢酸 2.02 g を水 51.5 g (2.86モル) に溶解した溶液を、攪はん下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間攪はんした後、ポリシロキサン溶液を得た。この溶液中にポリメチルメタクリレート 20重量%溶解した γ -ブチロラクトン溶液を200 g 溶解させシリカ系塗布液を作製した。

【0045】このようにして得られたシリカ系被膜形成用塗布液をスピナーを用いて2000回転/分でシリコンウェハー上に回転塗布し、次に石英炉の中に入れ、窒素中30℃/分の昇温温度で室温から400℃まで昇温し、昇温後同温度で30分焼成したところ無色透明でクラックのないシリカ系被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ0.5 μ mであった。

【0046】この被膜上にアルミニウム被膜を1 μ mの厚さにスパッタ法で形成し、この試料の誘電率をLFインピーダンスメータにて周波数1 kHz~100 kHzで測定したところ、2.4であった。また、シリカ系被膜の臨界表面張力を測定したところ 31×10^{-3} N/mが得られた。

【0047】この被膜上にP-TEOS膜を0.1 μ m積層し、1mm角の基盤目上にキズを100個つけて、セロハンテープによる基盤目テストを行ったところ剥がれは見られなかった。この被膜のCMP工程における接着性は良好であった。

【0048】比較例1

メチルトリメトキシシラン 136.2 g (1.0モル) をプロピレングリコールモノプロピルエーテル 263 g に溶解し、この溶液にリン酸 2.02 g を水 51.5 g (2.86モル) に溶解した溶液を、攪はん下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間攪はんした後、ポリシロキサン溶液を得た。この溶液中にポリメチ

トン溶液を200 g溶解させシリカ系塗布液を作製した。

【0049】このようにして得られたシリカ系被膜形成用塗布液をスピナーを用いて2000回転/分でシリコンウェハー上に回転塗布し、次に石英炉の中に入れ、窒素中30℃/分の昇温温度で室温から400℃まで昇温し、昇温後同温度で30分焼成したところ無色透明でクラックのないシリカ系被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ0.5 μmであった。

【0050】この被膜上にアルミニウム被膜を1 μmの厚さにスパッタ法で形成し、この試料の誘電率をL Fインピーダンスメータにて周波数1 kHz～100 kHzで測定したところ、23であった。また、シリカ系被膜の臨界面張力を測定したところ 23×10^{-3} N/mとなり、臨 *

* 界面張力値を達成することが出来なかった。

【0051】この被膜上にP-TEOS膜を0.1 μm積層し、1 mm角の基盤目上にキズを100個つけて、セロハンテープによる基盤目テストを行ったところ半分以上の基盤目で剥がれが確認された。この被膜のCMP工程における接着性は不良であった。

【0052】

【発明の効果】請求項1～3記載のシリカ系被膜形成用塗布液は、機械特性、接着性、低比誘電率性に優れた絶縁膜を提供するものである。請求項4記載のシリカ系被膜の製造方法は、機械特性、接着性及び低比誘電率性に優れたを容易に歩留まりよく製造可能なものである。請求項5記載の半導体装置は、低比誘電率性に優れた高信頼性のものである。

フロントページの続き

・Fターム(参考) 4D075 BB24Z BB26Z BB93Z CA23

DC22 EB42

4J038 CE022 CF022 CG062 CG142

DL021 DL031 KA21 MA14

NA10 NA11 NA21 PA19 PB09

PC02